

Polystyrene binders, used in adhesives, coatings and sealants, - contain styrene homo- or co-polymer and fatty cpd. as plasticiser, esp. fatty acid or alcohol deriv., pref. natural fat or oil

Patent Number : DE19531849

International patents classification : C08G-063/48 C08K-005/10 C08L-025/04 C09D-000/00 C09F-007/00 C09J-011/00 C09J-111/00 C09J-125/02 B05D-007/26 C08G-018/36 C08G-069/26 C08J-005/12 C08J-007/04 C08L-091/00 C08L-093/04 C09D-125/02 C09D-125/04 C09D-191/00 C09J-001/00 C09J-125/04 C09J-191/00 C09J-201/00 C09K-003/10 C14C-011/00 D06N-003/04 C09J-193/04

• Abstract :

DE19531849 A Binders based on homo- or co-polymers of styrene (I) are claimed, with a content of fats (II). Also claimed is a process for the production of binders (I) by adding the fat (II) before, during or after prodn. of the polymer, esp. to an aq. dispersion of styrene polymer (PS).
USE - Used for bonding, coating, and sealing applications, esp. as joint sealing compounds (claimed).
ADVANTAGE - Provides non-aromatic, non-toxic plasticisers which have tackifying effect on the PS polymer, and also lower than Tg and greatly increase elongation at break and at max. load (i.e. rubber elastic properties). These effects are permanent, with no migration of plasticiser over 3 weeks at 60 deg. C. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19531849 A1 19960307 DW1996-15 C08L-025/04 14p * AP: 1995DE-1031849 19950811
WO9606897 A3 19960530 DW1996-33 C08L-025/04 AP: 1995WO-EP03331 19950822
EP-724613 A1 19960807 DW1996-36 C09F-007/00 Ger FD:
Based on WO9511284 AP: 1994EP-0928891 19941012; 1994WO-EP03351 19941012 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE
CZ9601134 A3 19960717 DW1996-37 C08G-063/48 AP: 1996CZ-0001134 19941012

WO9707173

A1 19970227 DW1997-15 C09J-

125/02 Ger 34p AP: 1996WO-EP03416 19960802 DSNW: CA CN JP MX RU TR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
ZA9606780 A 19970430 DW1997-23 C09D-000/00 26p AP: 1996ZA-0006780 19960808
SK9600257 A3 19970709 DW1997-36 C09F-007/00 AP: 1994WO-EP03351 19941012; 1996SK-0000257 19941012
CN1133606 A 19961016 DW1998-02 C09F-007/00 AP: 1994CN-0193822 19941012
MX9701585 A1 19970501 DW1998-23 C09J-011/00 AP: 1997MX-0001585 19970228
EP-843710 A1 19980527 DW1998-25 C09J-125/02 Ger FD:
Based on WO9707173 AP: 1996EP-0927665 19960802; 1996WO-EP03416 19960802 DSR: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
EP-897965 A2 19990224 DW1999-12 C09J-011/00 Ger FD: Div ex EP-778870 AP: 1995EP-0931182 19950822; 1998EP-0120500 19950822 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE
DE59506114 G 19990708 DW1999-33 C09J-111/00 FD: Based on EP-778870; Based on WO9606897 AP: 1995DE-5006114 19950822; 1995EP-0931182 19950822; 1995WO-EP03331 19950822
ES2135085 T3 19991016 DW1999-50 C09J-111/00 FD: Based on EP-778870 AP: 1995EP-0931182 19950822
JP11510841 W 19990921 DW1999-50 C09J-125/02 28p FD: Based on WO9707173 AP: 1996WO-EP03416 19960802; 1997JP-0508884 19960802
MX9801122 A1 19980501 DW2000-07 C09J-125/02 AP: 1998MX-0001122 19980210
HU-217178 B 19991228 DW2000-10 C09F-007/00 FD: Previous Publ. HU--74048; Based on WO9511284 AP: 1994WO-EP03351 19941012; 1996HU-0001007 19941012
EP1038910 A1 20000927 DW2000-48 C08K-005/10 Ger FD: Div ex EP-843710 AP: 1996EP-0927665 19960802; 2000EP-0102753 19960802 DSR: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Priority n° : 1994DE-4430875 19940831; 1993DE-4335672 19931020

Covered countries : 29

Publications count : 17

Cited patents : EP-152585 (Cat. X); EP-256467 (Cat. X);

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : KLAUCK W; RUST E; WILEKE L; DAUTE P; KLEIN J; RUST EU; STRUVE A; WILLEKE L; BOEGE K; DZIALLAS M; HELPENSTEIN K; LOTH H; URBATH H; WINDHOEVEL U; FIES M; SCHIEFERSTEIN L; BOGE K; WINDHOVEL U

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internati nal Patentklassifikation ⁶ : C09J 125/02, C09D 125/02, C09K 3/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07173 (43) Internati nales Veröffentlichungsdatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03416 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. August 1996 (02.08.96) (30) Prioritätsdaten: 195 31 849.8 11. August 1995 (11.08.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖGE, Kai [DE/DE]; Elis- abethstrasse 76, D-40217 Düsseldorf (DE). DZIALLAS, Michael [DE/DE]; Zwengenberger Strasse 13 b, D-42781 Haan (DE). HELPENSTEIN, Klaus [DE/DE]; Kloster- hofweg 15, D-41199 Mönchengladbach (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Meerbusch (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Beethovenstrasse 1, D- 40233 Düsseldorf (DE). LOTH, Helmuth [DE/DE]; Ur- sulastrasse 17, D-45131 Essen (DE). URBATH, Hartmut [DE/DE]; Emil-Kikuth-Strasse 9, D-42389 Wuppertal (DE). WINDHÖVEL, Udo [DE/DE]; Haydnstrasse 24, D-40789 Monheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, MX, RU, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: POLYSTYRENE BINDERS (54) Bezeichnung: POLYSTYROL-BINDEMITTEL (57) Abstract <p>The invention concerns polystyrene binders modified by fats, in particular esters of fatty acids or fatty alcohols, in particular triglycerides of higher fatty acids, preferably natural fats and oils. The fats can be added to the binder in high concentrations without impairing the binding properties. The addition of these fats is advantageous as concerns the wetting properties, waterproofness and above all hardness. In particular, dispersion adhesives, hot-melt adhesives and sealing compounds can be improved on the basis of the binders according to the invention.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es werden Polystyrol-Bindemittel beschrieben, die durch Fettstoffe modifiziert wurden. Als Fettstoffe kommen besonders in Frage: Ester von Fettsäuren oder Fettalkoholen, insbesondere Triglyceride von höheren Fettsäuren, vorzugsweise natürlichen Fette und Öle. Sie können dem Bindemittel in hohen Konzentrationen zugesetzt werden, ohne daß dadurch die Bindungseigenschaften unbrauchbar werden. Ihr Zusatz ist aber vorteilhaft bezüglich der Benetzungseigenschaften, der Wasserfestigkeit und vor allem der Härte. Auf Basis der erfindungsgemäßen Bindemittel können vor allem Dispersions-Klebstoffe, Schmelzklebstoffe und Dichtungsmassen verbessert werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Polystyrol-Bindemittel"

Die Erfindung betrifft Bindemittel auf der Basis von Homo- oder Copolymeren des Styrols, deren Herstellung und Verwendung zum Kleben, Beschichten und Dichten.

Unter Bindemittel sollen solche Stoffe verstanden werden, die gleiche oder verschiedenartige Substrate verbinden oder selbst darauf fest haften können. Sie basieren in der Regel auf Stoffen, insbesondere Polymeren, die chemisch oder physikalisch abbinden. Die physikalische Abbindung besteht in einer Erstarrung aus der Schmelze oder in der Trocknung einer wäßrigen oder organischen Lösung bzw. Dispersion. Die Stoffe bzw. Polymeren werden in der Regel durch Zusätze so modifiziert, daß sie zum Kleben, klebenden Dichten und Beschichten besser geeignet sind. Derartige Zusätze sind z.B. Harze, Weichmacher, Lösungsmittel, Füllstoffe, Pigmente, Beschleuniger, Stabilisatoren und Dispergiermittel. Auf derartig modifizierten Bindemitteln basieren also die Klebstoffe, die Dichtungsmassen und die Beschichtungsmittel.

Weichmacher werden zugesetzt, um bei Klebstoffen, Dichtungsmassen und Beschichtungsmitteln das Formveränderungsvermögen zu verbessern bzw. die Härte zu verringern. Es handelt sich dabei um flüssige oder feste, in der Regel indifferente organische Substanzen mit geringem Dampfdruck. Nach dem allgemeinen Fachwissen (siehe Habenicht, Gerd: "Kleben: Grundlagen, Technologie-Anwendungen", 2. Auflage, 1990, Seite 100) liegt der Nachteil weichmacherhaltiger

Klebschichten in den verschlechterten Alterungs- und Haftungseigenschaften, weiterhin in den reduzierten Klebschicht-Festigkeiten, deren Kriechneigung und deren Auswanderungstendenz. Es bedarf daher einer wohl abgewogenen Prüfung der Prioritäten zwischen Verformungsfähigkeit auf der einen Seite und Festigkeit auf der anderen Seite. In "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie" wird unter dem Stichwort "Weichmacher" auch die Anwendung von Weichmachern beschrieben (siehe Seiten 371 bis 377, Band 24, 4. Auflage, 1983).

Derartige Zusammensetzungen aus Polystyrol und Weichmachern sind bekannt. So wird in der US 4,869,934 eine Zusammensetzung zum Glätten, Reinigen und Beschichten von Fußböden beschrieben, die zum Beispiel aus folgenden Bestandteilen besteht: 31,2 Gew.-Teile eines Copolymerisates aus Butylmethacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Styrol im Verhältnis 10 : 18 : 52 : 20, 1,6 Gew.-Teile des permanenten Weichmachers $(\text{BuOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ und 7,0 Gew.-Teile des flüchtigen Weichmachers $\text{Me}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{OH}$ sowie ca. 48 Gew.-Teile Wasser. Diese bekannte Zusammensetzung hat den Nachteil, daß zumindest die flüchtigen Weichmacher die Umwelt belasten oder gar giftig sind.

In der technischen Information TI/ED 1115 d-1 der BASF vom Januar 1984 wird das Produkt "Plastilit 3060" beschrieben. Dabei handelt es sich um Polypropylenglykol-alkylphenylether, welcher als Weichmacher für Polymerdispersionen eingesetzt wird, insbesondere für Polyacrylate. Als Polymerisate werden konkret genannt: ein Copolymerisat von Styrol und Butylacrylat sowie ein Copolymerisat von Ethylacrylat, Ethylhexylacrylat und Acrylnitril. Derartige Zusammensetzungen können z.B. als Dichtungsmassen mit schneller Hautbildung nach dem Applizieren, mit geringerem Nachhärten und mit besserem Dehnverhalten bei tiefen Temperaturen verwendet werden. Außerdem ergeben sie mit Füllstoffen pastöse Fliesenklebstoffe, die

gute Haftzugfestigkeiten bei hoher Elastizität aufweisen. Der Weichmacher wirkt elastifizierend auf das Copolymerisat, ohne die Wasseraufnahme des Filmes merklich zu verschlechtern. So steigt die Dehnung eines Filmes nahezu linear von ca. 300 % auf 4 000 % bei Zusatz von 9 % Weichmacher. Zur biologischen Wirkung des Weichmachers wird gesagt, daß er nach den vorliegenden Informationen keine gesundheitsschädlichen Wirkungen habe, wohl seien aber bei längerer Einwirkung Haut- und Schleimhautreizungen möglich.

Die gleichen Nachteile gelten auch für die beiden folgenden Druckschriften. In der polnischen Patentschrift PL 119091 wird ein nicht toxischer und nicht entflammbarer Klebstoff für Keramik und Kunststoffe beschrieben, der neben einer Acrylat/Styrol-Dispersion Polypropylenglykol-alkylphenylether, Füllstoffe und organische Lösungsmittel sowie Wasser enthält.

In der deutschen Patentschrift DE 36 38 224 wird ein elastisches Dichtungsmaterial beschrieben, welches einen Styrol/Butadien-Gummi, ein α -Methylstyrolpolymerisat, Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Polypropylenglykol-alkylphenylether enthält.

In der tschechischen Patentschrift CS 259825 wird ein Haftklebstoff für Etiketten und Bänder beschrieben, welche hauptsächlich ein Copolymerisat aus Acrylaten, ungesättigten Carbonsäuren sowie gegebenenfalls Styrol, Alkylstyrol oder Vinylacetat enthält. Weitere Komponenten sind organische Lösungsmittel, Weichmacher wie z.B. Polyethylenglykol und Polypropylenglykol.

Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand die erfindungsgemäße Aufgabe darin, eine toxisch unbedenkliche Zusammensetzung aus einem Styrol-Polymerisat und einem aromatenfreien Weichmacher bereit-

lasten, welche als Bindemittel geeignet ist und eine akzeptable Haftung ergibt.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht kennzeichnungsgemäß darin, daß das Styrol-Polymerisat in größerer Menge Styrol enthält und der Weichmacher ein Fettstoff ist.

Das Styrol-Polymerisat enthält Styrol oder Methylstyrol, und zwar in einer Menge von vorzugsweise mehr als 30, insbesondere mehr als 50 und vor allem mehr als 80 Gew.-% der Monomeren. Comonomere des Styrols bzw. Methylstyrols können sein: Acrylate und Methacrylate mit 1 bis 12 C-Atomen in der Alkoholkomponente, insbesondere mit 2 bis 8 C-Atomen. Die Acrylsäureester können auch reaktive Gruppen für eine spätere Nachvernetzung enthalten. Solche reaktiven Gruppen können auch Vinyl-Comonomere enthalten, z.B. eine Silan-Gruppe. Die Si(Alk)_3 -Gruppe kann direkt oder über einen $(\text{CH}_2)_n$ -Rest mit der Vinylgruppe verbunden sein, dabei kann n eine Zahl von 2 bis 6 sein, vorzugsweise ist n 3 oder 0. Die Alkyl-Gruppen können 1 bis 4 C-Atome enthalten, vorzugsweise 1 oder 2. Weitere Comonomere können sein: Vinylester, Maleinsäureester, (jeweils ebenfalls mit 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, Ethylen, Acrylamid, Acrylsäure, Butadien, Acrylnitril, und zwar sowohl einzeln als auch im Gemisch. Das Molekulargewicht liegt über 100 000 g/mol. Handelsübliche Styrol-Copolymerisate sind: Acronal 290 D, Scopacryl D 343, Ubatol VAF 1539, Acronal S 360 D, Scopacryl PAA D 8875, Acronal S 400, Acronal S 401, Styrofan A 900, Rhodopas DS 913, Joncryl 678, Vinnapas LL 6010 und SAF 54, Neocryl A 621 (Copolymere aus Styrol, Acrylsäureester). Pliotec LS 1 (Terpolymer aus Styrol, Butylacrylat, Methacrylsäure), Mowilith DM 611, Mowilith DM 680, Styropor P 555 (Reinstyrol), Buna EM 2116, Styrolux 684 D, Rhodopas SB 012, (Copolymere aus Styrol, Butadien),

Novodur P2M, Synthomer VL 10286 (Terpolymere aus Styrol, Butadien und Acrylnitril).

Die Styrol-Copolymerisate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, insbesondere durch Emulsions- oder Perlpolymerisation. Dabei entstehen wäßrige Dispersionen mit einer Konzentration von ca. 40 bis 70 Gew.-% an Styrol-Copolymerisat. Ihre Herstellung in Masse oder Lösung ist aber ebenfalls möglich.

Es ist als überraschend anzusehen, daß diese aromatischen Polymere mit den aliphatischen Fettstoffen verträglich sind. Es ist ferner als überraschend anzusehen, angesichts der ständigen Forderung (siehe Klebstoff-Tuben), die Substratoberflächen zu trocknen und fettfrei zu machen, um eine gute Haftung zu erzielen, daß dabei die Festigkeit kaum verändert wird. Die Überraschung ist deswegen besonders groß, weil der Gehalt an Fettstoffen nicht nur wenige Prozent, sondern im allgemeinen 0,5 bis 60 und zweckmäßigerweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel betragen kann. Die Zugscherfestigkeit von Klebstoffen beträgt dann immer noch > 1 , vorzugsweise > 2 , insbesondere $> 4 \text{ N/mm}^2$ für Buchenholz.

Unter "Fettstoffen" sind Fettsäuren, Fettalkohole und deren Derivate zu verstehen. Im allgemeinen ist ihr Molekulargewicht größer als 100, insbesondere größer als 200. Die obere Grenze ist 20 000, vorzugsweise 300 bis 1 500.

Unter "Fettsäuren" werden Säuren verstanden, die eine oder mehrere Carboxyl-Gruppen ($-\text{COOH}$) enthalten. Die Carboxyl-Gruppen können mit gesättigten, ungesättigten, unverzweigten oder verzweigten Alkyl-

Resten mit mehr als 8, insbesondere mehr als 12 C-Atomen verbunden sein. Sie können neben den oben beschriebenen -OH, -SH, -C = C-, -COOH, Amino-, Säureanhydrid-Gruppen oder Epoxidgruppen weitere Gruppen wie Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthalten. Bevorzugt werden jedoch Carbonsäuren wie native Fettsäuren oder Fettsäuregemische, Dimerfettsäuren und Trimerfettsäuren. Konkrete Beispiele für die Fettsäuren sind neben den gesättigten insbesondere die ein- oder mehrfach ungesättigten Säuren Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Eruca-, Ricinol-, Hydroxymethoxystearin-, 12-Hydroxystearin-, Linol-, Linolen- und Gadoleinsäure.

Als Fettsäuren können auch verwendet werden Produkte, die aus der Guerbetisierung von linearen gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit anschließender Oxidation resultieren. Als Beispiele seien genannt: 2-Ethylhexansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Hexadecyl-C₂₀-säure oder Gemische davon.

Außerdem kommt auch Isostearinsäure als Nebenprodukt der Dimerisierung von Fettsäuren in Frage.

Neben den in der Natur vorkommenden Fettsäuren können auch Polyhydroxyfettsäuren eingesetzt werden. Diese können z.B. durch Epoxidation ungesättigter Fette und Öle oder Ester von Fettsäuren mit Alkoholen, Ringöffnung mit H-aktiven Verbindungen wie z.B. Alkoholen, Aminen und Carbonsäuren und anschließende Verseifung hergestellt werden. Die als Ausgangsmaterial benötigten Fette oder Öle können sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs sein oder gegebenenfalls gezielt auf petrochemischem Weg synthetisiert werden.

Die Fettsäuren können auch von Öl- und Fett-basierten Rohstoffen abgeleitet sein, wie sie z.B. durch En-Reaktionen, Diels-Alder-Reaktionen, Umesterungen, Kondensationsreaktionen, Pfropfung (z.B. mit Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure usw.) und Epoxidierungen zugänglich sind. Als Beispiele hierfür seien genannt: a) Epoxide ungesättigter Fettsäuren wie Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petrose-lin-, Eruca-, Linol-, Linolen, Gadoleinsäure, b) Umsetzungsprodukte ungesättigter Fettsäuren mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylsäure oder Acrylsäure, c) Kondensationsprodukte von Hydroxycarbonsäuren wie Ricinolsäure oder 12-Hydroxystearinsäure und Polyhydroxycarbonsäuren.

Nicht alle der oben beschriebenen Fettsäuren sind bei Raumtemperatur stabil. Falls notwendig, können daher für die erfindungsgemäße Verwendung Derivate der obengenannten Fettsäuren wie Ester oder Amide eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Ester oder Partialester der obengenannten Fettsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen verwendet. Unter "Alkoholen" sind Hydroxyl-Derivate von aliphatischen und alicyclischen gesättigten, ungesättigten, unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffen zu verstehen. Hierzu gehören neben einwertigen Alkoholen auch die aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannten niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel bzw. Vernetzer mit Hydroxylgruppen. Konkrete Beispiele aus dem niedermolekularen Bereich sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Decanol, Octadecanol, 2-Ethylhexanol, 2-Octanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Butylenglykol-2,3, Hexamethylendiol, Octamethylendiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, Guerbetalkohol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Hexantriol-(1,2,6), Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit,

Sorbit, Formit, Methylglycosid, Butylenglykol, die zu Alkoholen reduzierten Dimer- und Trimer-Fettsäuren. Von Kollophoniumharzen abgeleitete Alkohole wie Abietylalkohol können ebenfalls für die Veresterung verwendet werden.

Anstelle der Alkohole können auch OH-haltige tertiäre Amine, Polyglycerin oder teilweise hydrolysierte Polyvinylester verwendet werden.

Außerdem können zur Oligomerisierung Polycarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren zugestzt werden. Beispiele hierfür sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, 1,11-Undecandisäure, 1,12-Dodecandisäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Dimerfettsäure, Trimerfettsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure. Bevorzugt wird Adipinsäure verwendet.

Beispiele für geeignete Ester sind neben den teilweise verseiften Fetten, wie Glycerinmonostearat, vorzugsweise die natürlichen Fette und Öle von Raps (neu) und (alt), Sonnenblumen, Soja, Lein, Ricinus, Kokosnüssen, Ölpalmen, Ölpalmkernen und Ölbäumen und deren Methylester. Bevorzugte Fette und Öle sind z.B. Rindertalg mit einer Kettenverteilung von 67 % Ölsäure, 2 % Stearinsäure, 1 % Heptadecansäure, 10 % gesättigte Säuren der Kettenlänge C12 bis C16, 12 % Linolsäure und 2 % gesättigte Säuren mit > C18 Kohlenstoffatomen oder z.B. das Öl der neuen Sonnenblume (NSb) mit einer Zusammensetzung von ca. 80 % Ölsäure, 5 % Stearinsäure, 8 % Linolsäure und ca. 7 % Palmitinsäure. Selbstverständlich können z.B. auch die entsprechenden Epoxide und Umsetzungsprodukte mit Maleinsäureanhydrid verwendet werden. Weitere Beispiele sind

partiell und vollständig dehydratisiertes Ricinöl, partiell acetyliertes Ricinusöl, Ringöffnungsprodukte von epoxidiertem Sojaöl mit Dimerfettsäure.

Außerdem können Fettsäureester und ihre über Epoxidation zugänglichen Derivate verwendet werden. Als Beispiel für derartige Ester seien genannt: Sojafettsäuremethylester, Leinölfettsäuremethylester, Ricinolsäuremethylester, Epoxystearinsäuremethylester, Epoxystearinsäure-2-ethylhexylester. Von den Glyceriden werden die Triglyceride bevorzugt, z.B. Rüböl, Leinöl, Sojaöl, Ricinusöl, partiell und vollständig dehydratisierte Ricinusöle, partiell acetyliertes Ricinusöl, Sojaölepoxid, Leinölepoxid, Rübölepoxid, epoxidiertes Sonnenblumenöl.

Vorzugsweise werden mit Nucleophilen ringgeöffnete epoxidierte Triglyceride ungesättigter Fettsäuren eingesetzt werden. Unter Nucleophilen sind Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan, Amine wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethylendiamin oder Hexamethylendiamin oder Carbonsäuren wie z.B. Essigsäure, Dimerfettsäure, Maleinsäure, Phthalsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren mit 6 bis 36 C-Atomen zu verstehen.

Die Fette und Öle (Triglyceride) können sowohl in nativer Form als auch nach thermischer und/oder oxidativer Behandlung bzw. die über Epoxidation oder über die Addition von Maleinsäureanhydrid bzw. Acrylsäure zugänglichen Derivate eingesetzt werden. Konkrete Beispiele sind: Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Ricinusöl, partiell und vollständig dehydratisierte Ricinusöle, partiell acetylierte Ricinusöle, Sonnenblumenöl, Leinöl, Standöle, geblasene Öle, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Leinöl, Rapsöl, Kokosöl, Palmkernöl und Talge.

Als Derivate können auch Amide der obengenannten Fettsäuren verwendet werden. Diese können durch Umsetzung mit primären und sekundären Aminen oder Polyaminen erhalten werden, z.B. mit Monoethanolamin, Diethanolamin, Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Ammoniak.

Unter "Fettalkoholen" werden Verbindungen verstanden, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten. Die Hydroxylgruppen können mit gesättigten, ungesättigten, unverzweigten oder verzweigten Alkylresten mit mehr als 8, insbesondere mehr als 12 C-Atomen verbunden sein. Sie können neben den für die spätere Umsetzung mit den Alkylenoxiden notwendigen -SH, -C = C-, -COOH, Amino, Säureanhydrid-Gruppen oder Epoxidgruppen weitere Gruppen enthalten, z.B. Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Harnstoff- und Urethan-Gruppen. Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäßen Fettalkohole sind: Ricinoleylalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol, Erucylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol, Dimerdiol (= Hydrierungsprodukt des Dimerfettsäuremethylesters).

Eingesetzt werden können auch verzweigte Alkohole, sogenannte Guerbetalkohole, die sich aus der Kondensation von linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen ergeben. Beispiele hierfür sind: 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol, 2-Tetradecyloctandecanol, 2-Hexadecyl-C₂₀-alkohol, außerdem auch Isostearylalkohol sowie Gemische, die sich aus der Guerbetisierung technischer Alkohole ergeben.

Als Derivate der Fettalkohole können symmetrische und unsymmetrische Ether und Ester mit Mono- und Polycarbonsäuren eingesetzt werden. Unter Monocarbonsäuren versteht man Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-,

Caprin-, Undecan-, Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Nonadecan-, Arachin-, Behen-, Lignocerin-, Cerotin- und Melissinsäure. Polycarbonsäuren sind z.B. Oxalsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Gleichzeitig können als Carbonsäure auch die oben beschriebenen Fettsäuren eingesetzt werden, wie z. B. Ölsäureoleylester.

Die Fettalkohole können auch verethert sein, insbesondere mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Alkylpolyglykoside, Dimerdiolether.

Das Gewichtsverhältnis des Styrol-Polymerisats zu dem weichmachenden Fettstoff beträgt 100 : 0,5 bis 50, vorzugsweise 100 : 2,5 bis 40 und vor allem 100 : 7,5 bis 15.

Die erfindungsgemäßen Massen können neben diesen beiden wesentlichen Komponenten noch weitere Stoffe enthalten, z.B. Antioxidantien, Pigmente, Füllstoffe, Weichmacher, Konservierungsmittel, Entschäumer, Filmbildehilfsmittel, Geruchsstoffe, Wasser, Haftvermittler, Lösungsmittel, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Verlaufshilfsmittel, Harze, Tackifier, Viskositätsregulatoren, Dispergierhilfsmittel (z.B. Na- oder Ammoniumsalz von Polyacrylsäure), Emulgatoren (z.B. Alkyletherphosphate und Sulfosuccinate) und Verdickungsmittel (z.B. MC, HEG).

Als Harze kommen in Frage: Polyisobutylen bzw. Polybutylen (z.B. Hyvis 10 der BP), Kollophoniumharze und seine Derivate (Ester, hydrierte Produkte, Abietylalkohol), Acrylatharze, Phenolharze, Terpen-Phenolharze, Polyterpene, Epoxidharze, Kohlenwasserstoffharze, Inden-Kumaronharze und Melaminharze.

Als Antioxidantien kommen in Frage: z.B. phosphorige Säure und deren Salze, unterphosphorige Säure und deren Salze, Ascorbinsäure

und deren Derivate (spez. Ascorbylpalmitat), Tocopherol und dessen Derivate, Mischungen von Ascorbinsäure-Derivaten und Tocopherol-Derivaten, sterisch gehinderte Phenolderivate, speziell BHA (tert.-Butyl-4-methoxyphenol) und BHT (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol), Gallussäure und Derivate, spez. Alkylgallate, aromatische Amine, wie z.B. Diphenylamin, Naphthylamin und 1,4-Phenylendiamin, Dihydrochinolin, organische Sulfide und Polysulfide, Dithiocarbamate und Mercaptobenzimidazol.

Als Viskositätsregulatoren kommen in Frage: z.B. Celluloseether, gehärtetes Ricinusöl und hochdisperse Kieselsäuren sowie ionische und nichtionische Verdickungsmittel, wie z.B. Polyacrylsäure und assoziative Verdicker.

Als Füllstoffe bzw. Pigmente kommen in Frage: Kreide, Schwerspat, Kaolin, Ruß, Gips, Aerosil, Kieselgel, Kaoline, Talkum, Graphit, Metalloxide von Aluminium, Eisen, Zink, Titan, Chrom, Kobalt, Nickel, Mangan etc., gegebenenfalls als Mischoxide, Chromate, Molybdate, Carbonate, Silikate, Aluminate, Sulfate, native Fasern, Cellulose, Holzspäne, Phthalocyanine und Quarzmehl.

Vorzugsweise werden nur Fettstoffe als Weichmacher verwendet, insbesondere keine Polyalkylenoxide und/oder deren fettchemische Derivate.

Die erfindungsgemäße Masse wird im allgemeinen folgendermaßen aus den Ausgangsstoffen hergestellt: Die Zugabe des erfindungsgemäßen Weichmachers zum Polymer bzw. zur Polymerdispersion kann nach, während oder vor der Polymerisation erfolgen. Die Formulierungen werden in der Regel so hergestellt, daß das Polymer bzw. die Polymerdispersion vorgelegt wird. Dann werden die anderen Bestandteile unter Rühren (ggf. unter erhöhter Temperatur) zugegeben.

Das Bindemittel kann bei Raumtemperatur (20 °C) flüssig, pastös oder fest sein. Insbesondere ist es flüssig, und zwar zweckmäßigerweise eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 85, vorzugsweise 35 bis 80, insbesondere 45 bis 75 Gew.-%.

Der Feststoffgehalt für Emulsionen oder Suspensionen des erfindungsgemäßen Bindemittels liegt zwischen 20 und 75 Gew.%, vorzugsweise zwischen 40 und 60 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher können in der Regel folgende Veränderungen an dem Styrol-Polymerisat bewirken:

- Die Glasumwandlungstemperatur wird herabgesetzt.
- Das Copolymerisat wird haftklebrig.
- Die Viskosität wird teilweise erhöht, teilweise verringert.
- Die Bruchdehnung wird drastisch erhöht.
- Die Dehnung bei der maximalen Kraft wird ebenfalls stark erhöht, was auf ein gummielastisches Verhalten hindeutet.

Von besonderer Bedeutung ist aber, daß diese Effekte permanent sind, d.h. ein Auswandern des Weichmachers wurde innerhalb von 3 Wochen bei 60 °C nicht beobachtet. Dafür spricht folgende Versuchsdurchführung: Die Filme wurden 3 Wochen bei 60 °C zwischen Silikonpapier gelagert und im Abstand von 3 Tagen bezüglich Verfleckung des Papiers beurteilt.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Bindemittel zur Konfektionierung von Klebstoffen, Dichtungsmassen und Beschichtungsmassen.

Als Klebstoffe seien konkret genannt: Schmelz-, Lösungsmittel-, Dispersions-, Montage-, Haft- und Kontakt-Klebstoffe sowie Redispersionspulver, Alleskleber und Klebestifte. Zu verkleben sind damit: Papier, Pappe, Holz, Textilien, Wandbeläge, Fliesen,

Etiketten, Leder, Gummi, Kunststoffe, Glas, Keramik und Metall. Als Beschichtungen seien genannt: Plastisol, Dispersionsfarbe und Isolierung von Dächern. Die Dichtungsmassen können sowohl im Bau- als auch im Fahrzeugbereich eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Masse kann auch hydraulischen Bindemitteln - zur Elastifizierung oder Haftverbesserung - zugesetzt werden, z.B. Zement oder Gips.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

BeispieleSerie A

I. Ausgangsstoffe

1. Acronal 290 D = 50 %ige wäßrige Dispersion eines Styrol/Butylacrylat-Copolymeren (anionisch)
2. SÖ-Epox = epoxidiertes Sojaöl,
3. SÖ-Epox/DFS = Umsetzungsprodukt von epoxidiertem Sojaöl mit Dimerfettsäure in Kokos-2-ethylhexylester,
4. MeRi = Ricinolsäuremethylester,
5. MeTi05 = Ölsäuremethylester,
6. ÖLM-Epox = Ölsäuremethylester epoxidiert,
7. MPG-Ester = Ester von Vorlauffettsäure mit Monophenylglykol,
8. KEH = Kokos-2-ethylhexylester,
9. RME = Rapsfettsäuremethylester.

II. Herstellung der Massen

100 Gew.-Teile von Acronal 290 D wurden mit den in der Tabelle angegebenen Mengen an Fettstoffen in einem Becherglas bei 60 °C innerhalb von 30 Min. gemischt, bis die Dispersion homogen aussah.

III. Untersuchung der Massen

Die untersuchten Proben wurden folgendermaßen hergestellt: Die modifizierten Dispersionen wurden in Formen bei 40 °C in einem Brutschrank verfilmt, 7 Tage im Normklima (23 °C, 50 % LF) gelagert und dann vermessen.

Die Feststoff-Konzentration (FK) wurde folgendermaßen bestimmt: 5 bis 10 g der Probe werden in einer Aluschale 2 Stunden bei 120 bis 130 °C erhitzt. Dann wird zurückgewogen.

Die Viskosität (Visk) wurde folgendermaßen bestimmt: Brookfield RVT (20 °C).

Die Dehnung wurde unter folgenden Bedingungen bestimmt: Instron 4302, automatisches Materialprüfsystem Serie IX, Probenbreite 5 mm, Probendicke 1 mm, Probenlänge 15 mm, Zuggeschwindigkeit 200 mm/Min.. Bestimmt wurde die Dehnung bei max. Kraft und beim Bruch. Die Kraft gibt die Reißkraft an.

Die Verträglichkeit der Komponenten (Schwitzen) wurde folgendermaßen bestimmt: Die Filme wurden bei 60 °C zwischen Silikonpapier gelagert und nach 3 Wochen bezüglich Verfleckung des Papiers beurteilt.

Die Glasumwandlungs-Temperatur (TG) wurde folgendermaßen bestimmt: Meßzelle DSC 910 mit DuPont 2100, Al-Tiegel mit Deckel, 3 l/h N₂, 20 K/Min..

Die Haftklebrigkeit (RK) wurde folgendermaßen bestimmt: Eine Stahlkugel (Durchmesser 20 mm, Gewicht 32,25 g) rollte eine Rampe (Höhe 26 mm, Laufstrecke 115 mm) auf einen Film der

erfindungsgemäßen Zusammensetzung) hinunter. Die auf dem Polymerfilm zurückgelegte Strecke wurde gemessen (Angabe in mm).

Die einzelnen Ergebnisse wurden in der Tabelle zusammengefaßt. Sie zeigen:

- Die aliphatischen Weichmacher sind mit den aromatischen Copolymeren verträglich (kein Schwitzen).
- Die Glasumwandlungstemperatur wird stark verringert. Es werden Werte unter -10°C und sogar unter -20°C erhalten.
- Die Massen wurden bei ca. 10%igen Zusatz haftklebrig.
- In der Regel steigt die Viskosität stark an.
Sie kann aber auch gleich bleiben oder gar abnehmen.
- Die Reißdehnung steigt an, teilweise sehr stark.

Tabelle 1

Lfd. Additiv	FK	Visk	Dehnung		Dehnung Kraft	Schwitzen	TG	RK
Nr. Art	Menge	(mPas)	bei	bei	N/mm ²			
	%		max.Kraft	Bruch				
			%	%			°C	
1. Ohne	0	7500	1598		57,80	nein	21	
2. SÖ-Epox	15	25000		5252		nein	-20	
3a. SÖ-Epox/DFS	2,5	20000	4133	4140	39,90			
3b. SÖ-Epox/DFS	5	35000	5519	5522	19,60			
3c. SÖ-Epox/DFS	7,5	60000	5569	5564	12,30		2	
3d. SÖ-Epox/DFS	15	68000	7240	7245	5,00		-9	47
3e. SÖ-Epox/DFS	20	58000	7091	11340	3,70		-15	
4. Lackleinöl	7,5	36000	4886	4891	8,70			
5. Meri	15	83000	1798	4840	2,10	nein		11
6. ÖLM	7,5	17500	5893	5881	5,80	nein		15

Fortsetzung Tabelle siehe nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 1

Lfd. Nr.	Additiv	FK	Visk	Dehnung	Dehnung Kraft	Schitzen	TG	RK	
		Menge	(mPas)	bei	bei				
		%		max.Kraft	Bruch				
				%	%		°C		
7.	ÖLM-Epox	7,5	53,55	29500	4401	4406	6,50	nein	26
8.	MPG-Ester	7,5	53,41	28000	1736	3321	5,50	nein	30
9.	KEH	15	26750	26750	6455	9975	3,20	nein	
10.	Ricinusöl	7,5	58,53	44000	4609	4620	10,50	-2	
11.	RME	15	52,33	35000	6244	8915	3,00	nein	
12.	Rüböl	7,5	55,23	36000	5032	5032	22,10		

Serie B

92,5 Gew.-TEile von Acronal 290 D wurden mit 7,5 Gew.-Teilen Fettstoffen wie in Serie A gemischt und zu einem Film verarbeitet. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Fettstoff	Visk. (mPas)	Film- eigenschaften	Naß- tack	TG (°C)
Laurinsäure- methylester	36000	transparent, stark haftklebrig	stark fädenziehend	-11
Myristinsäure- methylester	37000	transparent, stark haftklebrig	stark fädenziehend	-13
Palmitinsäure- methylester	40000	transparent, leicht haftklebrig	nein	-15
Stearinsäure- methylester	20000	leicht trübe, nicht klebrig	nein	-10

Serie C

90 Gew.-Teile von Acronal 290 D wurden mit 10 Gew.-Teilen Fettstoffen in einem Becherglas bei 60 °C innerhalb von 30 Min. gemischt, bis die Dispersion homogen aussah. Dann wurden daraus Filme hergestellt, indem die Dispersionen in Formen bei 40 °C in einem Trockenschrank 7 Tage bei 23 °C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert wurden.

In folgenden Fällen waren die Filme stark haftklebrig, gummielastisch und durchsichtig: Glycerintricaprylat, Ringöffnungsprodukt von Epoxystearinsäuremethylester mit Methanol oder Essigsäure- und Dimerfettsäuredimethylester.

Leicht haftklebrig, durchsichtig und gummielastisch waren die Filme in folgenden Fällen: Umsetzungsprodukt von Epoxystearinsäuremethylester mit Bernsteinsäure, mit Glykol (2 : 1) und mit Ricinolsäurebutylester sowie Erucasäuremethylester.

Kontaktklebrige, transparente und gummielastische Filme wurden mit Ocenol 90/95 (acetyliert) erhalten. Dabei handelt es sich um einen ungesättigten Fettalkohol mit 18 C-Atomen und einer Jodzahl von 90 bis 95.

Leicht trübe, stark haftklebrig und gummielastische Filme werden mit Umsetzungsprodukten von Epoxystearinsäuremethylester mit Trimethylolpropan (TMP, 3 : 1) oder mit Bernsteinsäuremonomethylester (1 : 1) erhalten.

Alle Filme "schwitzten" den Weichmacher nicht aus. Dazu wurden die Filme bei 60 °C zwischen Silikonpapier gelagert und nach 3 Wochen auf Fettflecken im Papier untersucht.

Serie D

Zu 7 Gew.-Teilen Mowilith DM 680 (wäßrige Dispersion von Homo-Polystyrol) wurden unter Rühren 3 Gew.-Teile von Epoxystearinsäuremethylester gegeben und 30 Min. bei 60 °C gerührt. Das Homo-Polystyrol wurde dadurch extrem klebrig und gummielastisch. Die Viskosität der Dispersion bei 20 °C betrug nur 1850 mPas.

Ein Vergleichsversuch, bei dem als Weichmacher Dibutylphthalat eingesetzt wurde, führte dagegen zu einer Viskosität von 5500 mPas bei 20 °C. Es ließ sich kein homogener Film herstellen. Das Produkt war spröde und bröselig.

Serie E

I. Lösungsverhalten von Kolophoniumharzen in Fettsäureestern:
 8 Teile nichtkristallisierendes Balsamharz (Resitherm CA) wurde bei 80 °C in 2 Teilen verschiedenen fettchemischen Substanzen und Monophenylglykol (als Referenz) gelöst. Dann wurde die Viskosität bei dieser Temperatur gemessen und die Lösung nach Abkühlen auf RT bezüglich ihrer Konsistenz beurteilt.

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	Viskosität 80 °C (Brookfield, RVT)	Konsistenz bei Raumtemperatur
1	Myristinsäuremethyl- ester	550	mittelviskos
2	Ölsäuremethylester	625	hochviskos bis fest
3	Epoxytearinsäure- methylester	750	hochviskos bis fest separiert
4	Ricinolsäuremethyl- ester	900	hochviskos bis fest
5	Kokos-2-ethylhexyl- ester	800	hochviskos bis fest
6	Laurinsäuremethyl- ester	275	mittelviskos
7	Palmitinsäuremethyl- ester	600	hochviskos bis fest
8	Epoxytearinsäure- 2-ethylhexylester	525	hochviskos bis fest separiert
9	Monophenylglykol	475	mittelviskos

Die Versuche zeigen, daß die Fettderivate insbesondere mit niedrigen Molmassen von 200 bis 400 und mit einer oder mehreren Esterfunktionen neben ihrer weichmachenden Wirkung auf Styrol-Polymere

ausgezeichnete Löseeigenschaften für die in Fußboden-Klebstoffen üblicherweise eingesetzten Kolophoniumharze besitzen.

II. Anwendung der Harzlösungen bei Fußbodenklebstoffen

1. Grundmischung

	<u>Gewichtsanteile</u>
Styrolacrylat (50 % FK)	24,0
Dispergierhilfsmittel und Emulgatoren	2,5
Entschäumer	0,02
Konservierungsmittel	0,02
Butyltriglykol	1,0
Wasser	5,0
Acrylatverdicker (25 % FK)	0,2
Füllstoff (Kreide)	48,0
Harzlösung	16,0
Einstellwasser	<u>s. Beispiele</u>
Summe:	s. Beispiele =====

2. Harzlösung

	<u>Beispiel 1</u>	<u>Beispiel 2</u>	<u>Beispiel 3</u>
Kolophoniumharz	85,0	85,0	85,0
Rapsölmethylester	15,0	0,0	0,0
Laurinsäuremethylester	0,0	15,0	0,0
Myristinsäuremethylester	0,0	0,0	15,0
Einstellwasser	<u>1,1</u>	<u>1,7</u>	<u>1,0</u>
Rezeptsumme:	97,84	98,44	97,74
	=====		

- 24 -

3. Eigenschaften:

Viskosität; Haake VT 181 [mPas]	13600	14000	10400
pH-Wert	7,0	7,2	7,1
Festkörpergehalt (105 °C, 24 h)	76,1	75,6	76,2
Offene Zeit [min]	20	20	25
Schälwiderstand DIN 53278 [N/cm]:			
- Textilbelag mit Schaumrücken	MB	MB	MB
- Textilbelag mit synth. Zweitrücken	13	12	10

MB = Materialbruch im Belag

Serie F

10 g des Fettstoffes werden zu 90 g einer Dispersion von Styrol/Butylacrylat-Copolymer (Acronal-290-D, der Fa. BASF) gegeben und 1,5 min mit einem Ultra-Turrax T 25 bei einer Umdrehung von 240 001/min gemischt. Aus dem Gemisch wurde ein Film gegossen durch Ablüftung bei Raumtemperatur mit Umgebungsluft. Nach 6 Wochen Lagerung wurden folgende Ergebnisse erhalten.

Tabelle 4: Modifizierte Acrylat-Dispersionen

Lfd. Nr.	Additiv	Trübung	Härte	Dehnbarkeit	Rückstellkraft	Reißfestigkeit	Haftklebrigkeit
7	ohne	keine	hart	sehr gering	gering	sehr groß	keine
8	Ca-Stearat	undurchsichtig	hart	sehr gering	-	groß	keine
9	Glycerinmonooleat	wenig trübe	weich	groß	groß	groß	mittel
10	Ricinusöl	wenig trübe	weich	groß	groß	mittel	mittel
11	Sojaöl	undurchsichtig	weich	mittel	mittel	mittel	mittel
12	Dericolenöl 70a)	undurchsichtig	weich	mittel	mittel	mittel	gering
13	Lackleinöl	klar	weich	mittel	mittel	mittel	mittel
14	Sovermol-POL-1068-1b)	wenig	weich	groß	groß	groß	gering

a) Dericolenöl 70 = teildehydratisiertes Ricinusöl (Fa. Henkel)

b) Sovermol-POL-1068-1 = Umsetzungsprodukt von Sojaölepoxyd und Methanol (Fa. Henkel)

Serie G

Folgende Zusammensetzung (in Gew.-%) eignet sich gut als Fugendichtmasse:

28,45	Acronal 290 D
3,00	Epoxysearinsäuremethylester
65,00	Kreide
0,25	Ammoniak
2,00	Wasser
1,00	TiO ₂
0,30	Netzmittel

Nach 4 Wochen Lagerung bei Normalklima wurden Prüfkörper nach DIN 18540 hergestellt und untersucht.

Das Rückstellvermögen beträgt 22 %, wenn man den Prüfkörper um 100 % dehnt und nach 24 Stunden bei Raumtemperatur 1 Stunde entspannen läßt.

Die Reißdehnung und der E 100-Modul wurden nach der DIN EN 28 339, Verfahren A, bei 23 °C bestimmt. Es wurden folgende Werte erhalten: (Der E 100-Modul ist der Dehn/Spannungs-Wert bei 100 % Dehnung)

	Reißdehnung [%]	E 100-Modul
Beton	120	0,04
Holz	130	0,05
PVC	105	0,015
Aluminium	185	0,06

Patentansprüche

1. Bindemittel auf der Basis von Homo- oder Copolymeren des Styrols, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Fettstoffen.
2. Bindemittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% an Fettstoffen, bezogen auf das Bindemittel insgesamt.
3. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Derivate von Fettsäuren oder Fettalkoholen, insbesondere Triglyceride von höheren Fettsäuren und vorzugsweise natürliche Fette und Öle als Fettstoffe.
4. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es auf einem physikalisch und/oder chemisch abbindenden Polymeren mit einem Molekulargewicht von 8 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 10 000 bis 800 000 und insbesondere von 30 000 bis 300 000 basiert.
5. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 30, insbesondere mehr als 50 Gew.-% Styrol in dem Styrol-Polymerisat sind.
6. Bindemittel nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei 20 °C flüssig oder streichfähig ist und insbesondere eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 85, vorzugsweise 35 bis 80 und insbesondere 45 bis 75 Gew.-% ist.

7. Herstellung des Bindemittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Fettstoff dem Styrol-Polymerisat vor, bei oder nach seiner Herstellung zusetzt, insbesondere einer wäßrigen Dispersion des Styrol-Polymerisates.
8. Verwendung der Bindemittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Kleben, Beschichten und Dichten.
9. Verwendung nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch das Kleben, Beschichten und Dichten von Holz, Pappe, Papier, Wandbelägen - insbesondere Tapeten -, Kork, Leder, Filz, Textilien, Kunststoffen - insbesondere Bodenbelägen aus PVC, Linoleum und Polyolefinen, sei es in Form von Folien oder textilen Flächengebilden -, mineralischen Substraten - insbesondere Glas, Quarz, Schlacken, Gestein und Keramik - und Metallen, insbesondere mit unterschiedlichem elastischem Verhalten oder unterschiedlichem Wärmeausdehnungskoeffizienten der Substrate.
10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichtungsmasse eine Fugendichtungsmasse ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 96/03416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09J125/02 C09D125/02 C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09J C09D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 320 (C-0962), 14 July 1992 & JP 04 091150 A (MITSUBISHI KASEI POLYTEC CO), 24 March 1992, see abstract & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-154580 see abstract ---	1-5,7-9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 93-220186 XP002020156 & CN 1 065 673 A (ZHANG G) , 28 October 1992 see TI ---	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 1996

Date of mailing of the international search report

- 7. 01. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

DE LOS ARCOS, E

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 038 295 A (CIBA GEIGY AG) 21 October 1981 see claims; examples 1-7,9 ---	1-9
X	EP 0 256 467 A (HENKEL KGAA) 24 February 1988 see claims; example 6 ---	1-3,6-9
A	WO 95 11284 A (HENKEL KGAA ;KLAUCK WOLFGANG (DE); RUST ERNST ULRICH (DE); WILLEKE) 27 April 1995 see page 17, line 6 - line 16; claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/EP 96/03416

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0038295	21-10-81	CA-A- 1165031	03-04-84
		JP-C- 1626665	28-11-91
		JP-B- 2050949	05-11-90
		JP-A- 56151721	24-11-81
		US-A- 4323490	06-04-82

EP-A-0256467	24-02-88	DE-A- 3627923	03-03-88

WO-A-9511284	27-04-95	DE-A- 4430875	27-04-95
		AU-A- 7813294	08-05-95
		CA-A- 2174502	27-04-95
		EP-A- 0724613	07-08-96
		PL-A- 314104	19-08-96
		DE-A- 19531849	07-03-96
		WO-A- 9606897	07-03-96

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09J125/02 C09D125/02 C09K3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09J C09D C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 320 (C-0962), 14.Juli 1992 & JP 04 091150 A (MITSUBISHI KASEI POLYTEC CO), 24.März 1992, siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-154580 siehe Zusammenfassung ---	1-5,7-9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 93-220186 XP002020156 & CN 1 065 673 A (ZHANG G) , 28.Oktober 1992 siehe TI ---	1

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3.Dezember 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

- 7. 01 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DE LOS ARCOS, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 038 295 A (CIBA GEIGY AG) 21.Oktober 1981 siehe Ansprüche; Beispiele 1-7,9 ---	1-9
X	EP 0 256 467 A (HENKEL KGAA) 24.Februar 1988 siehe Ansprüche; Beispiel 6 ---	1-3,6-9
A	WO 95 11284 A (HENKEL KGAA ;KLAUCK WOLFGANG (DE); RUST ERNST ULRICH (DE); WILLEKE) 27.April 1995 siehe Seite 17, Zeile 6 - Zeile 16; Ansprüche -----	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0038295	21-10-81	CA-A- 1165031	03-04-84
		JP-C- 1626665	28-11-91
		JP-B- 2050949	05-11-90
		JP-A- 56151721	24-11-81
		US-A- 4323490	06-04-82

EP-A-0256467	24-02-88	DE-A- 3627923	03-03-88

WO-A-9511284	27-04-95	DE-A- 4430875	27-04-95
		AU-A- 7813294	08-05-95
		CA-A- 2174502	27-04-95
		EP-A- 0724613	07-08-96
		PL-A- 314104	19-08-96
		DE-A- 19531849	07-03-96
		WO-A- 9606897	07-03-96
